

PRODUCTION OF RESIN FOR PLASTIC LENS HAVING HIGH REFRACTIVE INDEX

Patent Number: JP2058517
Publication date: 1990-02-27
Inventor(s): KANEMURA YOSHINOBU; others: 04
Applicant(s): MITSUI TOATSU CHEM INC
Requested Patent: ☒ JP2058517
Application Number: JP19890128630 19890524
Priority Number(s):
IPC Classification: C08G18/38; G02B1/04
EC Classification:
Equivalents: JP1891210C, JP6018849B

Abstract

PURPOSE: To obtain a resin for plastic lenses, having a high refractive index, low dispersion and specific gravity, excellent in heat resistance and suitable as eyeglass lenses, etc., by mixing respective specific polythiol with polyisocyanate in a specified proportion and thermally polymerizing the resultant mixture.

CONSTITUTION: One or more polythiols expressed by formula I [K is a group expressed by formula II (R is H or methyl; m is 0-3; n is 0-1; p is 0-1; q is 1-3)] (preferably 3-mercapto-n-propyl) are mixed with one or more of bi- or polyfunctional polyisocyanates (preferably xylylene diisocyanate) at 0.5-3.0, preferably 0.5-1.5 molar ratio of the NCO/SH and the resultant mixture is thermally polymerized to afford a resin for plastic lenses of a high refractive index. Furthermore, the above-mentioned reaction system may be preferably mixed with pentaerythritol, etc., for increasing crosslinking degree and xylylene dithiol, etc., for providing a high level of refractive index.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

⑫ 公開特許公報(A) 平2-58517

⑤Int. Cl.³C 08 G 18/38
G 02 B 1/04

識別記号

NDQ

庁内整理番号

7602-4J
7102-2G

④公開 平成2年(1990)2月27日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

④発明の名称 高屈折率プラスチックレンズ用樹脂の製造方法

②特 願 平1-128630

②出 願 昭61(1986)11月21日

⑥特 願 昭61-276791の分割

⑫発明者 金 村 芳 信 神奈川県鎌倉市台4-5-45
 ⑫発明者 笹 川 勝 好 神奈川県横浜市港北区新吉田町1510番地
 ⑫発明者 今 井 雅 夫 神奈川県横浜市瀬谷区橋戸1-11-10
 ⑫発明者 永 田 輝 幸 福岡県大牟田市白金町154番地
 ⑫発明者 梶 本 延 之 福岡県大牟田市平原町300番地
 ⑦出 願 人 三井東圧化学株式会社 東京都千代田区霞が関3丁目2番5号

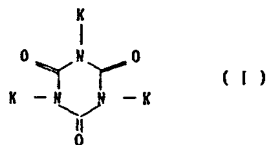
明 細 書

1. 発明の名称

高屈折率プラスチックレンズ用樹脂の製造方法

2. 特許請求の範囲

1) 一般式(1)



(式中、Kは置換基



であり、Rは水素原子又はメチル基を、mは0～3の整数、nは0～1、pは0～1、qは1～3の整数を示す)で表わされるポリチオール(の少なくとも一種以上を2官能以上のポリイソシアネートの少なくとも一種以上と、NCO/SHモル比率が0.5～3.0の範囲で混合し、加熱重合することとを特徴とする屈折率プラスチックレンズ用樹脂

の製造方法。

2) ポリチオールがトリス(3-メルカプト-n-プロピル)イソシアヌレートである請求項1記載の高屈折率プラスチックレンズ用樹脂の製造方法。

3) ポリイソシアネートがキシリレンジイソシアネートである請求項1記載の高屈折率プラスチックレンズ用樹脂の製造方法。

4) ポリイソシアネートが α 、 α' 、 α' 、 α' -テトラメチルキシリレンジイソシアネートである請求項1記載の高屈折率プラスチックレンズ用樹脂の製造方法。

5) ポリイソシアネートがイソホロンジイソシアネートである請求項1記載の高屈折率プラスチックレンズ用樹脂の製造方法。

6) ポリイソシアネートがメチルシクロヘキサンジイソシアネートである請求項1記載の高屈折率プラスチックレンズ用樹脂の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、高屈折率かつ低分散で、耐熱性に優れたプラスチックレンズ用樹脂の製造方法に関する。

(従来の技術及び発明が解決しようとする課題)

プラスチックレンズは、無機レンズに比べ、軽量で割れにくく、染色が可能のため、近年、眼鏡レンズ、カメラレンズや光学素子に普及しはじめている。

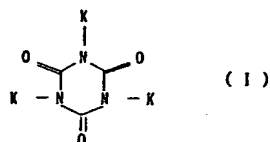
これらの目的に広く用いられている樹脂としては、ジエチレングリコールビスアリルカーボネートをラジカル重合させたものがあるが、この屈折率 (n_d) は無機レンズ ($n_d = 1.52$) に比べ、1.50と小さく、無機レンズと同等の光学物性を得るためには、レンズの曲率を大きくする必要があり、従って、レンズの中心厚、コバ厚も大きくなり、全体的に肉厚になることが避けられない。このため、より屈折率の高いレンズ用樹脂が望まれている。そこで、種々のモノマーの化学構造に芳香環、塩素原子、臭素原子を導入する方法が提案されているが、芳香環の導入だけでは、高屈折率

が得難く、ハロゲン原子を導入した場合は、比重が大きくなりプラスチックレンズの長所である軽量性が損なわれる。

またモノマーの化学構造に硫黄原子を導入する方法は、高屈折率、低分散、かつ低比重が期待できるため、含硫ウレタン樹脂 (特開昭60-194401、同60-217229) が提案されているが、耐熱性が従来のオレフィン基のラジカル重合型の樹脂に比べて劣るため、レンズの染色や、表面コートなどの後加工の際に変型が起こり易く、後加工時の加工温度を低く保たなければならず、広く使用されるためには制限がある。

(課題を解決するための手段)

このような状況に鑑み、本発明者らは、含硫ウレタン樹脂について、高屈折率、低分散、かつ低比重であるなどレンズとしての良好な物性を維持しながら、染色や表面コートなどの後加工における加熱条件に充分耐えられる耐熱性を賦与しうる高屈折率レンズ用樹脂の製造について鋭意検討を行った。その結果、一般式 (1)



(式中、Kは置換基



であり、Rは水素原子又はメチル基を、mは0～3の整数、nは0～1、pは0～1、qは1～3の整数を示す)で表わされるポリチオール、の少なくとも一種以上と2官能以上のポリイソシアネートの少なくとも一種以上とを、NCO/SHモル比が0.5～3.0の範囲で混合し、加熱重合することにより、この目的を成就しうる樹脂を製造できることを見出し、本発明に至った。

すなわち、本発明は、前記一般式 (1) で表わされるポリチオール、の少なくとも一種以上と、2官能以上のポリイソシアネートの少なくとも一種以上とを、NCO/SHモル比が0.5～3.0の範囲で混合し、加熱重合することの特徴とする高

屈折率、低分散、低比重、かつ耐熱性に優れた高屈折率プラスチックレンズ用樹脂の製造方法である。

本発明に用いられる2官能基以上のポリイソシアネートとしては、例えばキシリレンジイソシアネート、核塩素化キシリレンジイソシアネート、 α 、 α' 、 α'' 、 α''' -テトラメチルキシリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネートのビウレット化反応生成物、ヘキサメチレンジイソシアネートとトリメチロールプロパンとのアダクト反応生成物、ヘキサメチレンジイソシアネートの三量化物 (イソシアヌレート化物)、メチルシクロヘキサジイソシアネート、4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、リジンイソシアネート- β -イソシアネートエチルエステルなどが挙げられるが、得られる樹脂の耐熱性の面からは、キシリレンジイソシアネート、テトラメチルキシリ

レンジイソシアネートなどのように芳香環側鎖のアルキル基にイソシアネート基が置換された芳香族系イソシアネートや、イソホロンジイソシアネート、メチルシクロヘキサレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネートなどのような脂肪族系イソシアネートが好ましい。

また、本発明に用いられる一般式(1)で表わされるポリチオールは、例えば、トリス(2-メルカプトエチル)イソシアヌレート、トリス(3-メルカプト-n-プロピル)イソシアヌレート、トリス(2-メチル-3-メルカプト-n-プロピル)イソシアヌレート、トリス(メルカプトメチル)イソシアヌレート、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌル酸のメルカプトプロピオン酸エステル、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌル酸のメルカプト酢酸エステル、トリス(ヒドロキシメチル)イソシアヌル酸のメルカプトプロピオン酸エステル、トリス(ヒドロキシメチル)イソシアヌル酸のメルカプト酢酸エステルなどが挙げられる。

するポリチオールやその誘ハロゲン化物、ビスムチオールなどを混合してもよい。その際、モノマー全体でNCO/SHモル比率が0.5~3.0の範囲内、好ましくは0.5~1.5の範囲内になるようにポリイソシアネートを増量する。

本発明においては、ポリイソシアネートとポリチオールの重合促進のために、ジブチルチンラウレート、ジメチルチンクロライドや2-エチルヘキサ酸鉛などの触媒を0.01~1.0重量%加えてもよい。また、本発明においては得られる樹脂の物性を維持するため、紫外線吸収剤、酸化防止剤、着色防止剤、紫外光染料などの添加剤を必要に応じて適宜加えてもよい。

本発明のレンズ用樹脂の作製は、一般式(1)で表わされるポリチオールの少なくとも一種以上と2官能基以上のポリイソシアネートの少なくとも一種以上、および必要に応じて前述のポリオールやポリチオールの架橋剤、キシリレンジチオールなどの芳香環を持つポリチオール等を混合し、公知の注型重合法、すなわち、離型処理したガラ

本発明における一般式(1)で表わされるポリチオールの少なくとも一種以上と2官能基以上のポリイソシアネートの少なくとも一種以上との使用割合は、NCO/SHモル比率が0.5~3.0の範囲内、好ましくは0.5~1.5の範囲内である。

また、本発明において、樹脂の架橋度を上げるためにペンタエリスリトール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトールテトラキス(チオグリコレート)、ペンタエリスリトールテトラキス(メルカプトプロピオネート)、トリメチロールプロパントリス(メルカプトプロピオネート)、トリメチロールプロパントリス(チオグリコレート)、ピロガロール等のポリオール、ポリチオールを混合してもよい。その際、モノマー全体で、NCO/(SH+OH)モル比率が、0.5~3.0の範囲内、好ましくは、0.5~1.5の範囲内になるようにポリイソシアネートを増量する。

また、本発明において、さらに高度の屈折率を得るために、キシリレンジチオール、ベンゼンジチオール、トルエンジチオールなどの芳香環を有

ス製または金属製のモールドと、テフロン製、ポリエチレン製又は塩ビ製のガasketを組合せたモールド型の中に注入し、加熱して硬化させる。

反応温度および反応時間は、使用するモノマーの種類によって異なるが、一般には-20~150℃、0.5~72時間である。

(効果)

本発明により、無色透明で高屈折率を有し、低分散、かつ低比重であり、さらに染色や表面コートなどの後加工における加熱に対しても変型が起こらず、眼鏡レンズ、カメラレンズおよびその他の光学素子に用いる樹脂を製造することができる。

(実施例)

以下、本発明を実施例により具体的に説明する。

なお、実施例中の部は重量部を示す。また、実施例で得られたレンズ用樹脂の屈折率、アッペ数、玉磨り加工性、耐衝撃性および染色性の試験方法は次の方法に依った。

屈折率、アッペ数：ブルフリット屈折計を用いて

20℃で測定した。

玉摺り加工性：眼鏡レンズ加工用の玉摺り機で研削し、研削面が良好なものを良（○）、目結りを起こして研削が出来ないものを不良（×）とした。

耐衝撃性：中心厚が2mmの平板を用いて、FDA規格に従って鋼球落下試験を行い、割れないものを良（○）とした。

染色性：ミケトンポリエステルレッドFB（三井東圧染料社製）0.9部、ジアリキルスルホコハク酸0.1部およびβ-ナフトレンスルホン酸ホルマリン縮合物のナトリウム塩0.1部を水300部に分散させ、キャリア剤としてテトロミンOEN（山川薬品工業社製、オルソフェニルフェノール系キャリア）1.5部を添加したのち、よくかきまぜながら85℃に加熱した染浴中にレンズを

浸漬し、10分間同温度に維持したのち、染浴から取り出し水で十分に洗浄したのち赤色に着色したものを良（○）とし、着色しないものを不良（×）とした。

耐熱性：サーモメカニカルアナライザー（パーキンエルマー社（米国））を用いて試験片に5g加重し、昇温速度2.5℃/分で加熱して熱変形開始温度を測定した。

実施例1

m-キシリレンジイソシアネート188部、トリス（3-メルカプト-n-プロピル）イソシアヌレート234部およびジブチルチンジラウレート0.1部を混合し、均一とした液をシリコン系統付タイプの離型剤で処理したガラス母型とポリエチレン製ガスケットよりなるモールドに注入した。続いて、55℃で3時間、60℃で2時間、80℃で1時間、90℃で1時間加熱を行ったのち冷却して、離型して得られたレンズは屈折率（ n_d ）1.615、

アッベ数34、比重1.33であり、玉摺り加工性、耐衝撃性、染色性とも良好であり、熱変形開始温度は120℃であった。

実施例2～15

実施例1と同様にして第1表の組成でレンズを作製し、その評価結果を第1表に示した。

比較例1

イソホロンジイソシアネート222部、ペンタエリスリトールテトラキス（メルカプトプロピオネート）244部およびジブチルチンジラウレート0.3部を混合し、均一とした液を、シリコン系統付タイプの離型剤で処理したガラス母型とポリエステル製ガスケットよりなるモールドに注入した。続いて55℃で3時間、60℃で3時間、80℃で1時間、90℃で1時間、100℃で1時間加熱したのち冷却して、離型して得られたレンズは、屈折率（ n_d ）1.55、アッベ数44、比重1.32であり、玉摺り加工性、耐衝撃性、染色性とも良好であり、熱変形開始温度は90℃であった。

比較例2

比較例1と同様に一般式（I）のイソシアヌレート化合物を用いず、第1表の組成でレンズを作製し、その評価結果をおなじく第1表に示した。

第1表

	イソシアネート (モル)	一般式(1)で表わされるポリチオール (モル)	そ の 他	屈折率	アッペ数	比重	硬質性	耐腐蝕性	染色性	耐熱性 (°C)
実施例1	m-キシリレンジイソシアネート (1.0)	トリス(3-メルカプト-n-プロピル) イソシアヌレート (0.67)	—	1.62	34	1.33	○	○	○	110
2	m-キシリレンジイソシアネート (0.5) イソホロンジイソシアネート (0.5)	トリス(3-メルカプト-n-プロピル) イソシアヌレート (0.67)	—	1.59	39	1.32	○	○	○	125
3	m-キシリレンジイソシアネート (1.0)	トリス(3-メルカプト-n-プロピル) イソシアヌレート (0.33)	m-キシリレンジチオール (0.5)	1.64	32	1.33	○	○	○	108
4	ヘキサメチレンジイソシアネート (1.0)	N,N',N''-トリス(メルカプトエチルカルボ ニロキシエチル)イソシアヌレート (0.33)	ペンタエリスリトールテトラキス (チオグリコレート) (0.5)	1.56	45	1.31	○	○	○	105
5	m-キシリレンジイソシアネート (1.0)	N,N',N''-トリス(メルカプトメチルカルボ ニロキシエチル)イソシアヌレート (0.33)	ベンゼンジチオール (0.5)	1.63	34	1.33	○	○	○	110
6	イソホロンジイソシアネート (0.5) m-キシリレンジイソシアネート (0.5)	N,N',N''-トリス(メルカプトメチルカルボ ニロキシエチル)イソシアヌレート (0.33)	m-キシリレンジチオール (0.3) 2,4,5,6-テトラクロルキシリレン ジチオール (0.2)	1.60	36	1.38	○	○	○	130
7	4,4'-ジフェニルメタンジイソシ アネート (1.0)	N,N',N''-トリス(メルカプトメチルカルボ ニロキシエチル)イソシアヌレート (0.67)	—	1.63	32	1.32	○	○	○	124
8	m-キシリレンジイソシアネート (1.0)	トリス(2-メルカプトエチル)イソシア ヌレート (0.4)	ペンタエリスリトールテトラキス (メルカプトプロピオネート) (0.4)	1.61	35	1.31	○	○	○	120
9	トリレンジイソシアネート (1.0)	トリス(3-メルカプト-n-プロピル) イソシアヌレート (0.4)	トリメチロールプロパン (0.5)	1.60	38	1.32	○	○	○	135

第1表(続き)

	イソシアネート (モル)	一般式(1)で表わされるポリチオール (モル)	そ の 他	屈折率	アッペ数	比重	硬質性	耐腐蝕性	染色性	耐熱性 (°C)
実施例10	m-キシリレンジイソシアネート (0.4) イソホロンジイソシアネート (0.6)	トリス(3-メルカプト-n-プロピル) イソシアヌレート (0.4)	ベンゼンジチオール (0.6)	1.63	33	1.33	○	○	○	112
11	メチルシクロヘキサジイソシア ネート (1.0)	トリス(3-メルカプト-n-プロピル) イソシアヌレート (0.4)	m-キシリレンジチオール (0.5) UV吸収剤 0.1wt%	1.62	34	1.32	○	○	○	123
12	メチルシクロヘキサジイソシア ネート (1.0)	N,N',N''-トリス(メルカプトメチルカルボ ニロキシエチル)イソシアヌレート (0.67)	—	1.57	43	1.30	○	○	○	115
13	リジントリイソシアネート (1.0)	N,N',N''-トリス(メルカプトメチルカルボ ニロキシエチル)イソシアヌレート (0.5)	m-キシリレンジチオール (0.75)	1.59	39	1.32	○	○	○	105
14	4,4'-ジシクロヘキシルメタンジ イソシアネート (1.0)	トリス(2-メルカプトエチル)イソシア ヌレート (0.33)	ペンタエリスリトールテトラキス (チオグリコレート) (0.5)	1.58	43	1.31	○	○	○	126
15	テトラメチルキシリレンジイソシ アネート (1.0)	トリス(3-メルカプト-n-プロピル) イソシアヌレート (0.67)	—	1.59	37	1.32	○	○	○	120
比較例1	イソホロンジイソシアネート (1.0)	—	ペンタエリスリトールテトラキス (メルカプトプロピオネート) (0.5)	1.55	44	1.32	○	○	○	90
2	m-キシリレンジイソシアネート (1.0)	—	ペンタエリスリトールテトラキス (メルカプトプロピオネート) (0.5)	1.59	30	1.31	○	○	○	84
3	—	—	メチルメタクリレート (0.1) ジエチレングリコールビス(メタ クリレート) (0.5)	1.50	51	1.34	○	×	×	115
4	m-キシリレンジイソシアネート (1.0)	—	m-キシリレンジチオール (0.3) ペンタエリスリトールテトラキス (メルカプトプロピオネート) (0.35)	1.64	31	1.32	○	○	○	75